N° d'ordre 232

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Michel JEANMAIRE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES BOROSILICATES DE SODIUM OPALESCENTS PAR DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X.

1

Soutenue le 26 JUIN 1969 devant la Comission d'Examen

JURY

MM. H. SAUCIER . . . . Président

R. WEY . . . . . } Examinateurs

R. BARO . . . . . }

N° d'ordre 232

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Michel JEANMAIRE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES BOROSILICATES DE SODIUM OPALESCENTS PAR DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X.

1

Soutenue le 26 JUIN 1969 devant la Comission d'Examen

JURY

MM. H. SAUCIER . . . . Président

R. WEY . . . . . } Examinateurs

R. BARO . . . . . }

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547011_0022

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch.EHRESMANN, M. FRECHET, Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentae
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mlle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mlle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques

P. TAGLANG	T. Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.Physique
A. ROCHE	T.T.P.Physique du Globe
L. HIRTH	T. Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.Zoologie
A. FUCHS	T. Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.Physique
P. MIALHE	T.T.P.Physiologie animale
J.P. EBEL	T. Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.Chimie
R. WEY	T.T.P.Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.Physique
M. DAUNE	P.S.C.Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.Méthodes mathématiques de la physique
E. DANIEL	T. Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T. Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T. Mathématiques
G. REEB	T. Topologie
R. CHAUVIN	T. Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.Physique
Mme BRINI M.	P.S.C.Chimie
P. BARO	P.S.C.Physique
H. DURANTON	P.S.C.Botanique
R. WEISS	T.T.P.Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.Chimie
J. LERAY	P.S.C.Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.Chimie
M. SIEGKIND	P.S.C.Physique
G. MONSONEGO	T. Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.Mathématiques
C. WIPPLER	T. Physicochimie des Hauts Polymères ind.
P.A. MEYER	T.T.P.Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.Physique
J.M. BLOCH	T. Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.Géologie
J.J. THIEBOLD	P.S.C.Biologie animale
G. GLAESER	T. Mathématiques
J.H. WEIL	P.S.C.Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.Mathématiques

Professeurs associés :

A. BANDERET (E.A.H.P.) - R. CLELAND (Physique) - G. PEROLD (Chimie)
J. SAMPSON (Mathématiques).

Maîtres de Conférences :

H. DANAN..... Physique
Mme WINTER Chr..... Physique
J.P. EBERHART..... Minéralogie
Mme D. CAGNIANT..... Chimie
X. FERNIQUE..... Mathématiques
J. STREITH..... Chimie
F. GAUTIER..... Physique propédeutique
G. SUTTER..... Physique électronique
J.M. LEHN..... Chimie
Cl. ROBERT..... Physique
Fr. LACROUTE..... Biologie végétale
A. GIRARDIE..... Biologie animale
M. GOUNOT..... Botanique
J. DEHAND..... Chimie minérale
J. PRADINES..... Mathématiques
F. BECKER..... Physique mathématique
M. KAROUBI..... Mathématiques
A. MIGNOT..... Mathématiques appliquées
R. GERARD..... Mathématiques
J. ROUX.. ..... Botanique
R. VOLTZ..... Physique théorique
A. MICHARD..... Géologie
J.M. GIRAUD..... Mathématiques
Y. BOULANGER..... Chimie biologique
D. DACUNHA-CASTELLE..... Mathématiques
J.P. BRETAGNOLLE..... Mathématiques
J.J. RIEHL..... Chimie
Cl. DELACHERIE..... Mathématiques

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN (Mathématiques) - J. APSIMON (Chimie) - R. CAIROLI (Mathématiques) - E. DADE (Mathématiques) - H. GOLDWHITE (Chimie) - G. LETTA (Mathématiques) - C. RINEHART (Mathématiques) - M. NIKOLIC (Physique corpusculaire) -

Secrétaire Général de la Faculté : G. SAINT-PE.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

en témoignage de la sollicitude

et de l'affection qu'ils n'ont cessé de

manifester à mon égard.

A Monsieur le Professeur

Raymond WEY

en hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, sous la direction de Monsieur le Professeur R. Wey.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il m'a prodigués, pour l'esprit de recherche qu'il m'a inculqué et pour les moyens techniques qu'il a mis à ma disposition sans compter.

J'adresse mes remerciements à la Société Sovirel qui a financé ces recherches et à Monsieur J. Herbert qui nous a très obligeamment procuré tous les échantillons de verre dont nous avions besoin.

Je remercie Monsieur le Professeur J.B. Donnet qui nous a très aimablement offert le concours de son service de microscopie électronique.

Je remercie également toutes les personnes ayant participé à la réalisation de ce travail, notamment :

- Monsieur A. Kalt qui a effectué certains calculs sur ordinateur IBM,
- Madame S. Einhorn qui a collaboré avec beaucoup de compétence à notre étude de microscopie électronique,
- Monsieur E. Grundler, Mesdames J. Kallmann et R. Baron qui nous ont permis de disposer d'appareils en parfait état et de réaliser ce document,
- Enfin, Messieurs les Chercheurs du laboratoire de Chimie Minérale qui nous ont fait progresser lors de discussions fructueuses.

INTRODUCTION

Bien que les verres soient connus depuis l'Antiquité, leur structure n'a été étudiée que depuis une quarantaine d'années. Tout d'abord, deux théories contradictoires furent proposées :

- celle du réseau désordonné de Zachariasen [1]
- celle des cristallites de l'école russe [2]

Selon Zachariasen, les verres d'oxyde d'un élément A doivent suivre quatre règles :

1. Chaque atome d'oxygène doit être lié à deux atomes A au plus.
2. Les polyèdres formés par les atomes d'oxygène n'ont ni arête ni face en commun, mais sont soudés par les sommets.
3. Le nombre d'atomes d'oxygène entourant l'atome A doit être petit (3 ou 4).
4. Chaque polyèdre doit avoir au moins trois sommets communs avec d'autres polyèdres.

Suivant ces critères, on arrive à classer les éléments en deux grands groupes : les formateurs de réseau (Si, B, P, As, etc..) et les modificateurs qui s'insèrent au hasard dans la charpente vitreuse. A l'échelle moléculaire, la structure du verre doit donc être parfaitement irrégulière, comme le montre la Figure 1.

Ce schéma permet de rendre compte des propriétés caractéristiques des verres telles l'absence de point de fusion net et l'isotropie optique.

La théorie russe des cristallites, défendue également par Randall, Rooksby et Cooper [3], implique l'existence de zones cristallines de faibles dimensions réparties au sein de la matrice

vitreuse; en effet, d'après les études aux rayons X, l'anneau de diffraction des verres de silice est centré sur le pic principal de la cristobalite; des microcristaux de 10 Å environ pourraient donner un spectre de diffraction voisin de celui des verres de silice et, de plus, expliquer logiquement la tendance à la dévitrification de tous les verres.

Ultérieurement, cette notion de cristallites a subi des modifications; c'est ainsi que pour Poraï Koshits[4], la petite zone cristalline est entourée d'un domaine de degré d'organisation moins élevé; ainsi, on passe progressivement de l'organisation parfaite des cristallites au désordre statistique de la matrice vitreuse (Fig. 2) : la théorie de Zachariasen est pratiquement rejointe.

Récemment, Garino Canina[5] et Eckstein[6] ont utilisé les notions de défauts du réseau introduites en physique du solide; ils ont conclu respectivement à une sursaturation en défauts de Frenkel* et à l'existence de domaines d'une dizaine d'Å séparés par des zones analogues à des défauts de Frenkel étendus. Ainsi, même vues sous cet angle, les notions de réseau désordonné et de cristallites ne s'opposent pas, mais semblent se compléter. De toutes manières, ces théories ne peuvent décrire toutes les propriétés du verre, car elles ne tiennent compte que de l'ordre à très courte distance; or, la microtexture des matériaux est aussi un facteur très important qui agit sur les propriétés mécaniques, optiques, chimiques, électriques, etc...

*) On appelle défaut de Frenkel tout déplacement d'atomes ou groupes d'atomes de leur position stable à une position métastable, normalement inoccupée.

CHAPITRE I : LES INHOMOGENEITES DANS LES VERRES

Quand on étudie les verres plus complexes que ceux d'oxydes simples, on constate que l'homogénéité est exceptionnelle. Un grand nombre de travaux récents, notamment ceux de Vogel[7] et de ses collaborateurs, montrent que des verres pourtant parfaitement transparents sont en réalité hétérogènes. La taille des hétérogénéités est très variable et peut aller de quelques dizaines à quelques milliers d'Å; on peut même arriver à former un verre totalement opaque lorsque le phénomène de " décomposition " devient très intense.

Selon Vogel, les paramètres pouvant modifier la texture des verres sont les suivants :

1.- la nature et la concentration des composés de base -

en modifiant la composition d'un verre, on peut le rendre plus ou moins opaque; nous retrouvons ce phénomène avec les borosilicates de sodium.

2.- la nature des cations du verre -

des micrographies électroniques révèlent que la taille de la phase démixée sous forme de gouttelettes dans des verres de fluorures alcalins est une fonction croissante du champ électrique régnant autour du cation Me^+.

3.- la présence d'impuretés -

des microquantités de certains produits peuvent inhiber ou, au contraire, accélérer le phénomène de sépa-

ration de phases; dans certains verres, l'adjonction d'ions sulfate à une concentration de 10^{-4} peut faire passer la taille des hétérogénéités de 200 à 7500 Å.

4.- l'atmosphère gazeuse dans le four -

5.- les traitements thermiques -

en maintenant un verre à des températures plus ou moins élevées, on peut atteindre un domaine où l'on observe, soit une cristallisation, soit une séparation de phases; industriellement, les recuits sont très utilisés pour opaliser certains verres; ce procédé est d'ailleurs très souple puisqu'on peut faire intervenir les facteurs temps et température.

Actuellement, deux théories doivent être retenues pour expliquer cette apparition d'hétérogénéités dans le verre : d'une part, la nucléation, puis la croissance d'un élément de phase de composition particulière et, d'autre part, la décomposition spinodale développée par Cahn[8,9].

$I._1$ - LA GERMINATION -

L'apparition d'un germe dans une phase peut avoir deux origines très différentes :

a) le germe se crée grâce à une intervention extérieure : le contact d'une paroi ou d'une impureté par exemple : c'est la nucléation hétérogène; nous ne développerons pas ce phénomène dans cet exposé.

b) le germe apparaît seul au sein de la matrice vitreuse : c'est la nucléation homogène.

Suivant un raisonnement analogue à celui de Plumat[10], on peut considérer que lorsqu'un tel germe de petites dimensions se forme, l'équilibre énergétique du milieu est déplacé :

- une énergie interfaciale F_γ est créée
- l'énergie libre F_ϕ résultant de l'apparition des deux phases diminue, puisqu'on va vers une plus grande compatibilité structurale : soit Ω cette densité d'énergie libre.

En appelant F_T l'énergie libre totale du milieu, nous avons :

$$\Delta F_T = \Delta F_\gamma - \Delta F_\phi$$
$$\Delta F_\gamma = 4\pi r^2 \gamma$$
$$\Delta F_\phi = \frac{4}{3}\pi r^3 \Omega$$

r : rayon du germe

γ : énergie superficielle

$$\text{D'où : } \Delta F_T = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Omega$$

La variation d'énergie libre totale, en fonction de r, passe donc par un maximum (Fig. 3).

A la valeur maximale de ΔF_T, soit W_c, correspond une " taille critique " r_c du germe donnée par la relation

$$\frac{\partial}{\partial r}(\Delta F_T)_{r_c} = 0$$

soit :

$$8\pi r_c \gamma - 4\pi r_c^2 \Omega = 0$$

d'où : $$r_c = \frac{2\gamma}{\Omega}$$

Les germes dont la taille est inférieure à r_c disparaîtront puisque leur croissance entraînerait une augmentation de l'énergie libre du système, tandis que ceux dont la taille est supérieure à r_c se développeront, augmentant ainsi la stabilité de l'ensemble. Enfin, les germes dont la taille est égale à r_c seront stables : le flux de matière Φ_1 qui tend à les faire grossir a un effet statistique-

ment nul puisqu'il équilibre exactement le flux Φ_2 qui les quitte par suite de phénomènes de diffusion. Nous pouvons représenter ces trois possibilités par les schémas de la Fig. 4.

I.$_2$ - LA DECOMPOSITION SPINODALE -

L'apparition d'une nouvelle phase au cours de certains recuits peut s'expliquer par l'existence d'une zone d'immiscibilité des divers constituants à la température considérée; le diagramme de phases correspondant est alors celui de la Fig. 5.

Imaginons que, par suite d'une trempe énergique, nous nous trouvions au point P (T_1, c); l'énergie libre du système sera anormalement élevée puisqu'on devrait voir apparaître les deux phases de composition c_1 et c_2 qui sont les seules stables du point de vue de la thermodynamique. La variation de l'énergie libre F du système en fonction de la composition aura donc l'allure représentée à la Fig. 6.

Par suite des phénomènes de diffusion, la concentration c au point P va subir de légères fluctuations $\pm$ dc. Plusieurs cas sont à considérer, selon le sens de la concavité de la courbe F(c).

a) $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} > 0$. La concavité de la courbe F(c) est tournée vers le haut (Fig. 7).

Dans ce cas, l'énergie libre du système au point P (Fig.7) sera toujours inférieure à celle d'un système de même composition globale c mais formé de deux éléments m et n de composition c + dc et c - dc.

Les fluctuations de la concentration $\pm$ dc ne pourront entraîner une démixion, puisque le système de départ est le plus stable. On rencontre ce cas dans les deux parties extrêmes de la courbe F(c), c'est-à-dire sur les deux branches F_AM et NF_B (Fig. 6) en appelant M et N les deux points d'inflexion de F(c).

b) $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} < 0$. La concavité de la courbe F(c) est tournée vers le bas (Fig. 8).

Dans ce cas, un système formé par le mélange de deux éléments de composition c + dc et c - dc sera plus stable qu'un système homogène de composition unique c. Par suite des fluctuations de composition, il y a immédiatement décomposition en deux types de domaines très voisins, de composition c + dc et c - dc, et le phénomène n'ayant aucune raison de s'arrêter lorsque l'on est en m et n, se propagera dans tout le domaine de concentrations où la relation $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} < 0$ est vérifiée; en partant du point P, nous obtiendrons finalement deux phases de composition C_M et C_N (Fig. 6).

c) $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} = 0$. On se trouve alors en M ou en N, points d'inflexion de F(c). Par suite des fluctuations dues aux phénomènes de diffusion, l'énergie libre du système sera la même, que l'on ait une seule phase de composition C_M (ou C_N), ou que l'on ait deux types d'éléments de composition C_M + dc et C_M -dc (ou C_N + dc et C_N - dc) (Fig. 9).

Ces points M et N délimitent la zone d'instabilité du système : pour tout point situé à l'intérieur de ce domaine, il se produit immédiatement une démixion, c'est ce qu'on appelle le domaine de décomposition " spinodale " et les points M et N sont les " points spinodaux ".

Les deux zones correspondant à IM et NJ, c'est-à-dire à C_1-C_M et C_N-c_2 (Fig. 6) représentent les domaines de métastabilité, car il faut un apport énergétique extérieur pour faire évoluer le système vers un état d'équilibre plus stable, les fluctuations de concentration dues aux phénomènes de diffusion étant inefficaces pour abaisser l'énergie libre; une décomposition de phases dans cette région ne peut procéder que d'un mécanisme de germination.

Dans la zone d'instabilité, un mécanisme spinodal suffit pour expliquer une démixion; ce processus de séparation de phases est caractérisé par l'évolution continue de la composition dans l'espace, ce qui oppose ce concept à celui de germination.

Nous avons représenté schématiquement le transport de matière à la Fig. 10.

Suivons maintenant Cahn[8,9] pour mettre ce processus de décomposition en équation. Si on appelle f(c) la densité d'énergie libre dans le matériau homogène de composition c, l'énergie libre F de toute la matière vaudra :

$$F = \int_v \left[f(c) + K\ (Grad\ c)^2 \right] dV \qquad (1)$$

Soit c_o la composition moyenne de départ; on peut développer l'expression de f(c) au voisinage de c_o :

$$f(c) = f(c_o) + (c - c_o) \left[\frac{\partial f}{\partial c}\right] + \frac{1}{2} (c - c_o)^2 \left[\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right]_{c = c_o} + \ldots (2)$$

Puisque c_o est la composition moyenne, on a :

$$\int_v (c - c_o)\ dV = 0 \qquad (3)$$

et en remplaçant (2) dans (1), on obtient :

$$F = \int_v f(c_o) dV + \left[\frac{\partial f}{\partial c}\right]_{c=c_o} \int_v (c - c_o) dV + \frac{1}{2} \int_v \left[\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right]_{c_o} (c - c_o)^2 dV + \int K\ (Grad\ c)^2 dV \qquad (4)$$

La variation totale d'énergie libre ΔF, entre l'instant où tout était parfaitement homogène et l'instant où il y a **une légère** fluctuation de concentration sera :

$$\Delta F = \int_V \left[\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right]_{c_o} (c - c_o)^2 + K\ (Grad\ c)^2 \right] dV \qquad (5)$$

Afin de poursuivre notre calcul commodément, nous décomposerons la fonction $c(r) - c_o$ en série de Fourier :

$$c(r) - c_o = \sum_{\beta} A(\beta, t).\cos \beta r = \sum_{\beta} c_\beta \quad (6)$$

Nous pouvons ainsi décomposer $c(r) - c_o$ dans (6) en une somme dont chaque terme correspond à une composante de $c(r) - c_o$ de longueur d'onde $\frac{2\Pi}{\beta}$. L'expression (6) se transforme donc en :

$$\Delta F = \sum_{\beta} \Delta F_\beta$$

$$\Delta F_\beta = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \int_v A_\beta^2 \cos^2 \beta r \, dV + K \int_v (Grad\ c)^2 \, dV \quad (7)$$

soit :

$$\Delta F_\beta = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} A^2(\beta).\ 4\Pi \int_0^R \cos^2 \beta r . r^2 dr + 4\Pi K . \beta^2 . A^2(\beta) \int_0^R \sin^2 \beta r . r^2 dr \quad (7')$$

En ne tenant pas compte des termes pseudo-périodiques négligeables devant R^3 obtenus lors de l'intégration, on obtient :

$$\Delta F_\beta = \frac{1}{2} V A^2(\beta) \left[\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + 2 K \beta^2 \right] \quad (8)$$

$\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}$ étant négatif et K devant être une quantité positive (sinon la tension interfaciale serait négative, ce qui entraînerait une instabilité même en dehors du domaine spinodal), il apparaît donc une longueur d'onde critique $\Lambda_c = \frac{2\Pi}{\beta_c}$ définie par :

$$\beta_c = \sqrt{ - \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \cdot \frac{1}{2K} } \quad (9)$$

En effet :

- si $\beta < \beta_c$, ΔF est négatif, les fluctuations élémentaires correspondantes se développeront puisqu'elles entraînent une plus grande stabilité du système. Les longueurs d'onde contribuant à la décomposition spinodale sont donc celles supérieures à $\frac{2\Pi}{\beta_c}$.

- si $\beta > \beta_c$, ΔF sera positif : les composantes correspondantes, tendant à augmenter l'énergie libre du système, disparaîtront.

Afin d'étudier la cinétique de la composition spinodale, il faut faire intervenir le flux de matières $\vec{J}$ qui migre dans le milieu par diffusion.

Par définition :

$$(10)\quad \vec{J} = c.\vec{v} \qquad \vec{v} : \textit{vitesse macroscopique de migration.}$$

et d'après I. Prigogine [11] :

$$(11)\quad \frac{\partial c}{\partial t} = div.\ c\ \vec{v}.$$

Définissons la mobilité M, par la relation (10)

$$(12)\quad \vec{J} = M\ \vec{\nabla}\mu$$

où μ *est le potentiel chimique :* $\mu = \frac{\partial F}{\partial c}$.

En dérivant (1) par rapport à c :

$$\frac{\partial F\, dv}{\partial c} = \left[\frac{\partial f(c)}{\partial c} + \frac{\partial}{\partial c}\left\{K(\vec{\nabla}c)^2\right\}\right] = \left[\frac{\partial f}{\partial c} - 2\ K\ \vec{\nabla}c^2\right] \quad (13)$$

D'après (12), on obtient :

$$\vec{J} = M\vec{\nabla}\frac{\partial f}{\partial c} - 2\ K\ M\ \vec{\nabla}^3_c \quad (14)$$

Prenons la divergence de cette expression :

$$div\ \vec{J} = M\ \vec{\nabla}^2\ \frac{\partial f}{\partial c} - 2\ K\ M\ \vec{\nabla}^4_c \quad (15)$$

comme $\frac{\partial f}{\partial c}$ *est une fonction homogène de degré 1,*

$$\frac{\partial f}{\partial c} = c \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \quad (16).$$

On arrive ainsi à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \vec{\nabla}^2 - 2 K M \vec{\nabla}^4 + \text{termes non linéaires} \quad (17).$$

Cahn a montré que cette équation admettait la solution suivante :

$$c - c_o = \Sigma_\beta e^{R(\beta).t} . \cos \beta r \quad (18).$$

$$\text{avec } R(\beta) = - M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \beta^2 - 2 M K \beta^4 \quad (19).$$

La quantité $e^{R(\beta).t}$ est identique à l'amplitude $A(\beta, t)$ que nous avions définie (6). Suivant le signe de $R(\beta)$, appelé " facteur d'amplification ", les amplitudes de la composante c_β s'amortiront ou augmenteront exponentiellement avec le temps. L'étude de la fonction $R(\beta)$ montre qu'elle présente une partie positive si

$$\beta < \beta_c = \sqrt{- \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \cdot \frac{1}{K}}$$

et une partie négative si $\beta > \beta_c$, on retrouve bien le fait que seules seront amplifiées les composantes c_β de grande longueur d'onde. En outre $R(\beta)$ présente un maximum R_m pour la valeur

$$\beta_m = \frac{1}{2} \sqrt{- \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \cdot \frac{1}{K}} = \frac{\beta_c}{2} \text{ et } R_m = 2 M K \beta_m^4$$

la composante c_β correspondante $\lambda_m = \frac{2\pi}{\beta_m}$ sera donc amplifiée préférentiellement au cours du temps.

De toutes façons, la théorie de la décomposition spinodale ne décrit que la première étape de la démixion, elle ne permet donc pas d'étudier le processus de mûrissement des phases qui, lui, ne doit pas être affecté par le mécanisme de la séparation de phases.

1.3 - LES BOROSILICATES DE SODIUM -

Molchanova[12], classant les composés du diagramme ternaire SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O suivant la structure des produits obtenus, a montré qu'on pouvait identifier trois domaines (Fig. 11).

- Dans la zone I, les composés cristallisent très facilement,
- Dans la zone II, se forment des verres transparents dont certains sont voisins du Pyrex par leurs propriétés,
- Dans la zone III, les composés sont également vitreux, mais deviennent opalescents dès qu'ils subissent certains recuits. Les verres "Vycor" sont élaborés à partir de composés correspondant à cette région du diagramme.

Les borosilicates de sodium opalescents ont été l'objet de très nombreuses études durant ces quinze dernières années; Poraï-Koshits[13] et son équipe, ainsi que Vogel[14] et ses collaborateurs ont effectué les travaux les plus importants. L'évolution de la texture de ces verres a été déterminée en suivant un certain nombre de propriétés, tels le pouvoir diffusant, l'indice de réfraction, la masse volumique, la résistance mécanique, la viscosité, la conductibilité électrique, la résistance aux agents chimiques, etc... Toutes ces propriétés présentent de brusques variations dans un même domaine de températures; d'après les observations faites au microscope électronique et les mesures de diffusion des rayons X aux petits angles, on peut établir un parallèle entre l'apparition d'une structure hétérogène et les changements des propriétés. Selon Levin[15], la diffusion de la lumière met particulièrement bien en évidence l'évolution de la structure de ces verres (Fig.12)

- sur la partie a-b-c-d de la courbe, tous les réarrangements structuraux qui se produisent au sein de la matière vitreuse sont réversibles. Selon Poraï-Koshits,

le minimum observé au point c doit être lié à un déplacement de l'équilibre.

$$B_2O_3 + SiO_3^{--} \rightleftarrows 2\ BO_2^- + SiO_2$$

sur b-c, les borates se formeraient de préférence, faisant passer le bore de l'état de $|BO_3|$ à l'état de $|BO_4|^-$, tandis que le phénomène inverse se produirait sur c-d.

- entre d et e, les changements de structure sont irréversibles; la zone d-e correspond à l'apparition d'hétérogénéités dont la taille augmente avec la température. Par refroidissement, à partir de t_m par exemple, on observera un minimum semblable à celui que nous avions rencontré en c, mais situé à un niveau plus élevé : c' (Fig. 12).

- au-delà de e, le verre devient très brutalement homogène.

Lors de la démixion, il se forme deux phases principales :

- l'une constituée essentiellement par de la silice et semblant parfaitement homogène,
- l'autre très enrichie en B_2O_3 et contenant Na_2O; grâce à la microscopie électronique, Vogel a pu montrer qu'il existe au sein de cette phase des microhétérogénéités constituées par un borate de sodium. La silice est toutefois présente dans la phase enrichie en B_2O_3, mais sous forme très diffuse.

Suivant les proportions de B_2O_3, de SiO_2 et de Na_2O, la texture des verres présente quelques variantes (Fig. 13).

D'après ces schémas, on doit s'attendre à ce que seuls les borosilicates de sodium riches en silice puissent donner des verres poreux par suite de traitements chimiques acides dissolvant la phase riche en bore; c'est effectivement ce que l'on constate expérimentalement; toutefois, certains de ces verres poreux ne sont

pas stables et éclatent. En effet, on peut obtenir des tensions considérables suivant le degré de division des phases au sein du verre; c'est pourquoi, suivant la température et la durée des traitements thermiques, on assiste toujours, mais à des vitesses variables, à un phénomène de coalescence malgré la très grande viscosité du milieu.

Jusqu'à présent, bien que l'on connaisse les grandes lignes de l'évolution structurale des borosilicates de sodium opalescents, on n'avait étudié ni le mécanisme exact d'apparition des hétérogénéités, ni la cinétique de la démixion; dans notre travail, nous nous sommes simplement attachés à étudier l'influence de divers recuits sur la texture d'un de ces verres, de composition :

SiO_2 : 60% mol.

B_2O_3 : 30% mol.

Na_2O : 10% mol.

D'après les résultats de Vogel (Fig. 13), nous devions donc obtenir, lors de la démixion, des sphérules de silice noyées dans une matière vitreuse enrichie en B_2O_3. Afin de déterminer les dimensions de ces hétérogénéités, nous avons utilisé deux méthodes indépendantes permettant de contrôler nos résultats :

- la diffusion centrale des rayons X et
- la microscopie électronique.

CHAPITRE II : LA DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X

2.1 - THEORIE -

Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un milieu hétérogène, il se produit une diffusion au voisinage du faisceau direct; en analysant l'intensité diffusée dans un domaine angulaire de quelques degrés, il est possible de tirer des renseignements concernant la microtexture du milieu irradié tels : la taille des hétérogénéités, la surface spécifique et le volume des phases en présence.

2.11 - Etablissement de la loi de diffusion -(16)

Considérons une particule placée dans un faisceau parallèle et ponctuel de rayons X de longueur d'onde λ (Fig. 14). Par rapport à une origine O quelconque, chaque point M_k de facteur de diffusion f_k émettra une onde d'amplitude.

$$A_k(\vec{h}) = A_e(\vec{h}).f_k\, e^{i\vec{h}.\vec{r}_k} \qquad (1)$$

$\vec{h}$ désigne le vecteur de " l'espace réciproque " défini par :

$$\left|\vec{h}\right| = \frac{2\pi}{\lambda}\left|\vec{S} - \vec{S}_o\right| \sim \frac{4\pi\theta}{\lambda} \qquad (2)$$

$\vec{S}_o$ et $\vec{S}$ étant des vecteurs unitaires suivant la direction du faisceau direct et celle d'observation, 2θ.

$\vec{r}_k$ représente le vecteur repérant le point M_k par rapport à une origine arbitraire O.

.$A_e(\vec{h})$ est l'amplitude diffusée par un électron libre placé dans le faisceau direct; dans le domaine des petits angles, elle peut être considérée comme constante.

L'amplitude de l'onde diffusée par la particule entière sera donc :

$$A(\vec{h}) = \sum_k A_k(\vec{h}) = A_e(\vec{h}) \sum_k f_k . e^{i\vec{h}.\vec{r}_k} = A_e(\vec{h}).F(\vec{h}) \quad (3)$$

$F(\vec{h})$ est le " facteur de structure " de la particule. Dans le cas où celle-ci est centrosymétrique, l'amplitude est réelle :

$$A(\vec{h}) = A_e(\vec{h}).\sum_k . \cos \vec{h}.\vec{r}_k \quad (4)$$

et l'intensité étant égale au produit de $A(\vec{h})$ par la quantité conjuguée, $A^*(\vec{h})$ vaudra :

$$I(\vec{h}) = I_e(\vec{h}).\left[\sum_k f_k \cos \vec{h}.\vec{r}_k\right]^2 \quad (5)$$

$I_e(\vec{h})$ étant l'intensité diffusée par un électron libre; on a donc : $I_e(\vec{h}) = I_e$ dans le domaine des petits angles.

En introduisant la densité électronique $\rho(\vec{r}_k)$, nous pouvons transformer la relation (4) :

$$A(\vec{h}) = A_e(\vec{h}) \int_V \rho(\vec{r}_k). \cos \vec{h}. \vec{r}_k . dV_k \quad (6)$$

$A(\vec{h})$ est donc la transformée de Fourier en cosinus de la densité électronique; si ρ est constante dans la particule, $A(\vec{h})$ est la transformée de Fourier en cosinus de la fonction de forme (**)du volume V de la particule.

(**) La fonction de forme $\sigma(\vec{x})$ d'un volume V est définie par :

$\sigma(\vec{x}) = 1$ si $\vec{x}$ représente un point situé dans le volume V

$\sigma(\vec{x}) = 0$ si $\vec{x}$ représente un point situé à l'extérieur du volume V.

Cas des particules sphériques -

En supposant que les particules soient sphériques de densité constante ρ, d'après (6), l'amplitude de l'onde diffusée n'est autre que le produit de la transformée de Fourier du facteur de forme $\sigma(r)$ de la sphère de rayon R par $A_e.\rho$,

$$A(h) = A_e\rho.TF\ \sigma(r) \qquad (7)$$

soit d'après un résultat classique de calcul de transformées de Fourier :

$$TF\ \sigma\ (r) = \frac{4}{3}\ \pi R^3.3.\frac{\sin hR - hR\cos hR}{(hR)^3} \qquad (8)$$

d'où :

$$I(h) = I_e\ n^2.9\left[\frac{\sin hR - hR\cos hR}{(hR)^3}\right]^2 \qquad (9)$$

si n représente le nombre d'électrons par particule.

Si l'on considère l'ensemble du milieu irradié, l'intensité totale est la somme des intensités diffusées par chaque particule, à condition que le système soit suffisamment dispersé pour qu'il n'y ait pas d'interférences interparticulaires.

Si les N particules irradiées sont identiques, nous avons :

$$I(h) = I_e.N.n^2\left[3\ \frac{\sin hR - hR\cos hR}{(hR)^3}\right]^2 \qquad (10)$$

La formule (10) étant assez compliquée, on peut chercher des approximations, d'une part pour les très petits angles et, d'autre part, pour les très grands angles :

a) h tend vers zéro; c'est le domaine des très petits angles.

En développant I(h) en série, nous obtenons :

$$I(h) = I_e.Nn^2\left[1 - \frac{(hR)^2}{10} + \ldots\right]^2$$

d'où :

$$I(h) = I_e.N.n^2 \left[1 - \frac{1}{5} h^2R^2 + \ldots\right] \quad (11)$$

On peut donc approximer I(h) par :

$$I(h) = I_eN.n^2 \exp - \frac{h^2R^2}{5} \quad (12)$$

Cette relation est une expression particulière d'une loi plus générale : la loi de Guinier que nous démontrerons ultérieurement et qui est valable si :

- le système est dispersé,
- les particules sont de même taille,
- la densité des particules est uniforme.

b) h tend vers l'infini; on pourra considérer qu'il en est souvent ainsi, en étudiant les queues de courbes de diffusion.

La fonction I(h) admet alors les courbes enveloppes suivantes :

$$J(h) = I_e\ N.n^2 \frac{9}{h^4R^4} \quad (13)$$

$$J(h) = 0$$

et sa valeur moyenne sera :

$$J(h) = I_eN\rho^2.\ \frac{16\pi^2R^2}{2h^4} = 2\pi.I_eN.\rho^2\ \frac{S}{h^4} \quad (14)$$

le produit h^4I tendra donc vers une valeur fixe : $2\pi I_eN\rho^2S$, qui ne dépend que de la surface totale des sphères; ce résultat classique est l'expression de la loi de Porod que nous démontrerons plus loin dans le cas général.

2.12 - <u>La loi de Guinier</u> -

D'après (3), on peut exprimer l'intensité diffusée par :

$$I(\vec{h}) = I_e(\vec{h}) \cdot \sum_{kj} f_k f_j\ e^{\vec{ih}.\overrightarrow{r_k - r_j}} \quad (5')$$

En supposant la particule centrosymétrique :

$$I(\vec{h}) = I_e(\vec{h}) \sum_{kj}\sum f_k f_j \cos \vec{h}.\vec{r_k}-\vec{r_j} \quad (5'')$$

Posons : $\vec{r_k}-\vec{r_j} = \vec{r_{kj}}$

Pour expliciter $I(\vec{h})$, il faut donc calculer la valeur moyenne de $\cos \vec{h}.\vec{r}_{kj}$; or, on ne sait déterminer facilement cette valeur que lorsque $\vec{r}_{kj}$ peut prendre toutes les orientations par rapport à $\vec{h}$ avec la même probabilité et, dans ce cas :

$$\overline{\cos \vec{h}.\vec{r_{kj}}} = \frac{\sin hr_{kj}}{hr_{kj}}$$

En supposant que nous ayons affaire à des particules n'ayant pas d'orientation préférentielle, l'intensité moyenne diffusée par chaque particule vaudra donc :

$$I(h) = I_e(h) \int_V \int_V \rho(\vec{r_k})\rho(\vec{r_j}) \frac{\sin hr_{kj}}{hr_{kj}} dV_k\, dV_j \quad (15)$$

Développons $\frac{\sin hr_{kj}}{hr_{kj}}$ en série entière :

$$I(h) = I_e(h) \int_V \int_V \rho(r_k).\rho(r_j) \left[1 - \frac{h^2 r^2_{kj}}{6} + \ldots\right] dV_k.dV_j \quad (16)$$

En remplaçant les densités électroniques par les facteurs de diffusion, nous obtenons :

$$I(h) = I_e(h) \sum_{kj}\sum f_k f_j \left[1 - \frac{h^2 r^2_{kj}}{6} + \ldots\right] \quad (17)$$

$$\text{Or, } \overrightarrow{r_{kj}}^2 = \overrightarrow{r_k}^2 + \overrightarrow{r_j}^2 - 2 \left|\overrightarrow{r_k}\right| . \left|\overrightarrow{r_j}\right| \cos \Phi_{kj} \quad (18)$$

$$\text{si } \Phi_{kj} = \widehat{\overrightarrow{r_k}, \overrightarrow{r_j}} \quad (19)$$

I(h) devient :

$$I(h) = I_e(h) \sum_{kj}\sum f_k f_j - I_e(h) \frac{h^2}{6} \sum_{kj}\sum f_k f_j . r_j^2 - I_e(h) \frac{h^2}{6} \sum_{kj}\sum f_k f_j r_k^2$$

$$+ I_e(h) \frac{h^2}{3} \sum_{kj}\sum f_k f_j r_k . r_j \cos \Phi_{kj} + \ldots \quad (20)$$

En choisissant pour origine O le barycentre électronique

$$\sum_k f_k r_k = 0 \quad (21)$$

$$I(h) = I_e(h) n^2 - I_e(h) \frac{h^2}{3} n \sum_j f_j r_j^2 + \ldots \quad (22)$$

n = nombre d'électrons par particule.

En définissant un rayon de giration électronique R^* par la relation (23) :

$$R^{*2} = \frac{\sum_j f_j r_j^2}{\sum_k f_k} \quad (23)$$

nous obtenons :

$$I(h) = I_e(h) n^2 \left[1 - \frac{h^2 R^{*2}}{3} + \ldots\right] \quad (24)$$

Pour les faibles valeurs de h, nous pouvons donc poser :

$$I(h) = I_e(h) . n^2 \exp \left[- \frac{h^2 R^{*2}}{3}\right] \quad (25)$$

Cette relation est la loi de Guinier que l'on mettra en évidence en traçant Log I = $f(h)^2$: on obtiendra alors une droite de pente $p = - \frac{R^{*2}}{3}$.

Cette loi permet donc de déterminer des rayons de giration

de particules, quelle que soit la forme de celles-ci, l'influence de leur géométrie ne se faisant sentir qu'assez loin du faisceau direct. Il faut cependant remarquer que la loi de Guinier n'est valable que dans le cas de particules de même taille et très dispersées.

D'après la relation (25), nous constatons que les grosses particules diffusent intensément au voisinage du faisceau direct, tandis que les petites donnent naissance à une diffusion bien plus étalée et peu marquée.

2.13 - La fonction caractéristique $\gamma(r)$ - loi de Porod :

Considérons un milieu dans lequel se trouvent des hétérogénéités; soit ρ_o la densité électronique moyenne et $\rho(\vec{x})$ la densité électronique en un point quelconque repéré par le vecteur $\vec{x}$.

Posons :

$$\rho(\vec{x}) = \rho_o + \eta(\vec{x}) \qquad (26)$$

$\eta(\vec{x})$ représente donc les fluctuations de densité électronique et l'intensité diffusée par tout le volume V d'un tel milieu sera :

$$I(\vec{h}) = I_e(\vec{h}) \int_V \rho(\vec{x}_k).e^{i\vec{h}\,\vec{x}_k}.dV_k \int_V \rho(\vec{x}_j).e^{-i\vec{h}.\vec{x}_j} dV_j \qquad (27)$$

Tenant compte de (26), nous pouvons décomposer (27) en une somme de trois termes : $I_1 + I_2 + I_3$ que nous allons calculer successivement.

$$\cdot\ I_1 = I_e(h) \int_V \int_V \rho_o^2\, e^{i\vec{h}\,(\overrightarrow{x_k - x_j})}\, dV_k dV_j \qquad (28)$$

I_1 n'est autre que le carré de la transformée de Fourier de la fonction de forme du volume V (aux constantes $I_e.\rho_o^2$ près). On peut admettre que I_1 est le carré de la fonction de Dirac $\delta(\vec{h})$; expérimentalement, la contribution de I_1 n'est pas décelable puisqu'elle est confondue avec le faisceau direct.

$$. \; I_2 = 2I_e(\vec{h})\,\gamma_o \int_V e^{-i\vec{h}.\vec{x}_j} dV_j \int n(\vec{x}_k).e^{i\vec{h}.\vec{x}_k} dV_k \qquad (29)$$

La première intégrale de (29) est proche de la fonction de Dirac $\delta(\vec{h})$; la seconde étant finie, la contribution de I_2 ne sera sensible que dans la direction du faisceau primaire.

$$. \; I_3(\vec{h}) = I_e(\vec{h}) \int_V \int_V n(\vec{x}_j)\, n(\vec{x}_k)\, e^{i\vec{h}(\vec{x}_k - \vec{x}_j)} dV_k \, dV_j \qquad (30)$$

Posons :

$$\vec{x}_k = \vec{x}_j + \vec{r} \qquad (31)$$

$$I_3(\vec{h}) = I_e(\vec{h}) \int_V e^{i\vec{h}.\vec{r}} dV_r \int_V n(\vec{x}_j)\, n(\vec{x}_j + \vec{r}) dV_j \qquad (32)$$

La seconde intégrale de la relation (32) étant une fonction de $\vec{r}$ seul, posons :

$$\int_V n(\vec{x}_j)\, n(\vec{x}_j + \vec{r}) dV = \overline{n^2}.V.\gamma(\vec{r})$$

où $\overline{n^2}$ est la valeur moyenne des carrés de fluctuations de densité électronique; $\gamma(\vec{r})$ est appelée fonction caractéristique du milieu.

L'intensité diffusée totale sera donc :

$$I(\vec{h}) = I_e(\vec{h})\,\overline{n^2}V \int_V \gamma(\vec{r}) e^{i\vec{h}.\vec{r}} dV \qquad (34)$$

et si le milieu est isotrope :

$$I(h) = I_e(h)\,\overline{n^2}V \int_0^\infty \gamma(r)\, \frac{\sin hr}{hr} \, . \, 4\pi r^2 dr \qquad (35)$$

En appelant ρ la densité électronique des particules, et c leur concentration, nous aurons :

$$\overline{\eta^2} = \rho^2 c(1 - c)$$

La fonction $\gamma(r)$ possède quelques propriétés très intéressantes :

. D'après les travaux de Porod [17], la pente à l'origine de $\gamma(r)$ est égale à :

$$-\frac{S_{sp}}{4c(1-c)}$$

où S_{sp} désigne la surface spécifique de la phase dispersée, et c sa concentration.

On pourra donc développer $\gamma(r)$ en série près de r = 0.

$$\gamma(r) = a - \frac{S_{sp}}{4c(1-c)} r + \ldots$$

si r = 0, $\gamma(r) = a$ et d'après (33) $\gamma(0) = 1$.

Donc :

$$\gamma(r) = 1 + \frac{S_{sp}}{4c(1-c)} r + \ldots \quad (36)$$

D'après la relation (35), hI(h) et $r\gamma(r)$ sont liés par une transformation de Fourier; en développant $r\gamma(r)$ au voisinage de r = 0, nous obtiendrons donc une expression de hI(h) valable pour les valeurs très élevées de h.

$$I(h) = I_e(h) \frac{2\pi\rho^2 S}{h^4} + \text{termes pseudo-périodiques} + \text{termes de degré plus élevé} \quad (37).$$

Le comportement asymptotique de I(h) est donc

$$I(h) = I_e(h) . \frac{2\pi\rho^2 S}{h^4} \quad (38).$$

. C'est la loi de Porod, reliant l'intensité diffusée aux grands angles à la surface spécifique de l'échantillon; nous retrouvons bien l'expression rencontrée à la formule (14), dans le cas de sphères. Cette loi est très générale puisque sa validité n'est liée qu'à deux conditions :

- la structure tridimensionnelle des particules et
- l'existence d'une variation brusque de la densité électronique, lorsqu'on passe d'une phase à une autre.

. En inversant la relation (35), on obtient :

$$r\gamma(r) = \frac{K}{V} \cdot \int_0^\infty hI(h) \sin hr \, dh \quad (40)$$

soit encore :

$$\gamma(r) = \frac{K_1}{V} \int_0^\infty h^2 I(h) \frac{\sin hr}{hr} \, dh \quad (41)$$

Comme $\gamma(0) = 1$ d'après (36),

$$kV = \int_0^\infty h^2 I(h) dh \quad (42)$$

On peut donc obtenir la valeur du volume d'une phase en calculant l'intégrale de la formule(42); ainsi, on peut déterminer la " porosité " des corps étudiés.

2.14 - Expression des lois de diffusion dans le cas d'un faisceau très étroit -

Pour obtenir des intensités diffusées facilement mesurables et reliables à la texture des corps irradiés, on utilise souvent un faisceau linéaire très long, de largeur négligeable. L'intensité recueillie en un point quelconque du plan d'enregistrement est alors la somme des contributions de tous les points S_z de la source linéaire (Fig. 15).

L'intensité observée au point M sera :

$$\tilde{I}(l) = \int_{-\infty}^{+\infty} P_{(z)}\ I\left[\sqrt{l^2 + z^2}\right] dz \quad (43)$$

si $P_{(z)}$ désigne l'intensité du faisceau direct au point S_z ; en supposant que $P_{(z)}$ est constant, ce qui est assez bien réalisé expérimentalement, et en utilisant la relation (43), on peut aisément montrer que :

- la loi de Guinier est inchangée; il n'apparaît en effet qu'un facteur multiplicatif constant K :

$$\tilde{I}(h) = K.e^{-\frac{h^2R^2}{3}} \quad (44)$$

- la loi de Porod devient :

$$h^3\tilde{I} = I_e \pi^2 \rho^2 S \quad (45) \text{ au lieu de } h^4 I = I_e 2\pi\rho^2 S \quad (38')$$

- la porosité est donnée par la relation (46) :

$$C^{te}.V = \int_0^{\infty} h\,\tilde{I}(h)dh \quad (46) \text{ au lieu de}$$

$$kV = \int_0^{\infty} h^2 I(h)dh \quad (42)$$

2.2 - APPAREILLAGE -

Pour effectuer nos essais, nous avons utilisé une chambre de Kratky du commerce.

Le faisceau de rayons X est défini par des fentes de collimation métalliques polies optiquement; un système original : le " pont " permet de limiter la diffusion parasite des fentes elles-mêmes (Fig. 16).

Nous avons enregistré les rayons X à l'aide d'un compteur

proportionnel solidaire d'une vis micrométrique permettant d'élever celui-ci de 5 µ en 5 µ; la distance échantillon-plan d'enregistrement étant de 20 cm, nous avions un pouvoir de résolution angulaire théorique de 5 secondes environ. N'utilisant pas de monochromateur, nous avons simplement filtré convenablement le rayonnement et intercalé un discriminateur dans l'échelle de comptage. Les mesures étaient effectuées automatiquement grâce à un dispositif d'avance pas à pas (voir schéma de principe Fig. 17).

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le borosilicate que nous avons étudié a pour composition :

60% SiO_2 mol.
30% B_2O_3 mol
10% Na_2O mol.

Les traitements thermiques nécessaires à l'opalisation ont été effectués sur des plaques de verre de 5 mm d'épaisseur, dans un four électrique. Une plaque métallique y homogénéisait la température, la définissant ainsi à $\pm$ 2°C. Des plaquettes polies de 0,2 mm d'épaisseur avaient été préparées pour les études de diffusion centrale des rayons X; ces échantillons avaient subi l'un des traitements thermiques suivants :

" brut de coulée "*							
625°C	1 h	2 h	5 h	10 h	20 h	50 h	100 h
650°C	1 h	2 h	-	10 h	-	50 h	-
670°C	1 h	2 h	-	10 h	20 h	50 h	100 h
680°C	1 h	2 h	-	10 h	-	50 h	-
690°C	-	2 h	-	10 h	-	50 h	-
700°C	1 h	2 h	-	10 h	-	50 h	-
710°C	-	2 h	-	10 h	-	50 h	-
725°C	1 h	2 h	5 h	10 h	20 h	50 h	-
750°C	1 h	2 h	-	-	-	-	-

* Par verre " brut de coulée, nous désignons le verre qu'on laisse revenir à la température ambiante sans aucun **recuit** particulier

L'aspect des échantillons est très variable, suivant les traitements thermiques subis : pour 2 heures à 625°C, le verre est totalement transparent; des temps de recuit plus long ou des températures plus élevées favorisent le développement de l'opalescence : on peut même obtenir des verres opaques comme de la porcelaine.

3.1 - DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X -

Comme les borosilicates de sodium ne contiennent que des éléments relativement légers, ils diffusent peu, même lorsqu'ils sont très opalescents car la différence de densité électronique des phases ne peut devenir très importante. Le temps de comptage étant fixé à 400 secondes, le nombre de photons diffusés passait de quelques dizaines de milliers près du faisceau direct à une centaine dans les queues de courbes de diffusion. Pour chacune de nos mesures, nous avons déterminé le bruit de fond de l'appareillage en plaçant l'échantillon de verre devant la fente de collimation (Fig. 16). En général, nous avons employé la radiation Cu K_α couramment utilisée en radiocristallographie; nous avons néanmoins effectué quelques mesures avec Cr K_α afin d'approcher au maximum l'origine de l'espace réciproque; en effet, d'après (2), nous avons :

$$h = \frac{4\pi\theta}{\lambda} \text{ et } \lambda_{Cr\ K_\alpha} = 2{,}29\ \text{Å}, \text{ tandis que } \lambda_{Cu\ K_\alpha} = 1{,}54\ \text{Å}.$$

Malgré cela, nous avons rarement utilisé le tube à anticathode de chrome, car le coefficient de transmission passe de 0,21 pour Cu K_α à 0,0081 pour Cr K_α.

Pour chaque échantillon, nous avons tracé :

- la courbe $\log I = f(h^2)$. En effet, d'après la loi de Guinier (12), (25) ou (44), la partie relative aux faibles angles doit être linéaire; la pente p est liée au rayon de giration moyen R^* de la population de particules par la relation :

$$p = -0{,}43\ \frac{\overline{R^{*2}}}{3}$$

- la courbe $h^3I = f(h)$. D'après la loi de Porod (45), elle doit tendre d'une manière asymptotique vers une quantité constante proportionnelle à la surface spécifique de la phase démixée.

Nous présentons nos résultats suivant des isothermes de recuit.

625°C -

La figure 18 montre que la loi de Guinier est vérifiée aux petits angles; en outre, le rayon de giration moyen des particules augmente avec la durée du traitement thermique.

Tableau des résultats

Durée du traitement à 625°C en heures		1	2	5	10	20	50	100
Fente de collimation en μ		121	121	20	20	20	20	20
Rayon de giration en A	Cu K_α	242	253	256	322	392	556	643
	Cr K_α	-	-	-	-	-	-	687

La figure 19 indique que la loi de Porod n'est vérifiée dans aucun cas, mais les courbes $h^3I = f(h)$ présentent toutes un maximum intense dans la région où la loi de Guinier est valable; ce pic principal est suivi d'une série de maxima d'amplitude moindre.

En étudiant la fonction $h^3I = f(h)$ avec $I = K.e^{\frac{-h^2R^{*2}}{3}}$, nous constatons qu'il existe un maximum pour l'abcisse donnée par

$$h_m = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{R^*}$$

D'après cette relation, les particules de grosse taille engendreront un pic proche de l'origine de l'espace réciproque, tandis que les plus petites en donneront un plus étalé situé à des

valeurs de h plus élevées. Ce mode d'interprétation des courbes $h^3I = f(h)$ permet de déterminer des rayons de giration d'une manière simple car :

- h_m et R^* sont inversement proportionnels,
- il est inutile de calculer des logarithmes ou de travailler sur papier logarithmique comme c'était le cas pour mettre la loi de Guinier en évidence,
- la détermination de la pente d'une droite est rendue superflue,
- on obtient une visualisation claire de l'évolution des tailles des particules d'après la position des divers pics.

Néanmoins, il faut s'assurer de la validité d'une telle interprétation de la courbe $h^3I = f(h)$ car, en faisant le produit d'une fonction croissante : h^3 par une fonction décroissante : I(h), il peut arriver qu'on obtienne des maxima avec des fonctions autres que celles de Guinier du type $e^{-h^2A^2}$; cette interprétation peut toutefois devenir intéressante dans l'étude d'une série d'échantillons où l'on doit noter des évolutions lentes, ce qui est notre cas.

Remarque 1 - Quand h est très faible, l'influence de I est amoindrie dans h^3I; certaines singularités, tel un léger épaulement de I près de h = 0, deviennent imperceptibles sur h^3I.

Remarque 2 - Quand h atteint des valeurs plus élevées, I(h) est faible; les erreurs relatives sur I(h) augmentent considérablement et peuvent rendre très imprécise l'allure de h^3I dans ce domaine.

Remarque 3 - I(h) ne pouvant être substitué par $e^{-\frac{h^2R^{*2}}{3}}$ qu'aux faibles valeurs de h, seul le premier pic de h^3I pourra être relié au rayon de giration puisque la fonction I(h) peut donner naissance à toute une série de maxima secondaires.

En reliant la position du premier maximum des courbes $h^3I = f(h)$ au rayon de giration moyen des particules, nous obtenons

les résultats suivants :

Durée du traitement à 625°C en heures		1	2	5	10	20	50	100
Fente de collimation en μ		121	121	20	20	20	20	20
Rayon de giration en A	Cu K_α	236	249	266	323	403	525	642
	Cr K_α	-	-	-	-	-	-	626

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la méthode classique de la tangente selon Guinier; par la suite, nous adopterons cette méthode pour déterminer les rayons de giration des particules, mais nous tracerons quelques courbes Log I = $f(h^2)$ afin de nous assurer de nos résultats.

650°C et 670°C -

Nous arrivons à des conclusions analogues aux précédentes, les courbes log I = $f(h^2)$ et $h^3I = f(h)$ ayant les mêmes allures (Fig. 20 et 21).

Durée du traitement à 650°C en heures		1	2	10	50
Fente de collimation en μ		121	121	20	20
Rayon de giration en A	Cu K_α	293	223	662	825
	Cr K_α	-	-	-	781

Durée du traitement à 670°C en heures		1	2	10	20	50	100
Fente de collimation en μ		121	20	20	20	121	20
Rayon de giration en A	Cu K_α	309	347	565	-	?	-
	Cr K_α	-	-	-	889	-	1460

Pour le traitement de 100 heures à 670°C, le premier pic de $h^3I = f(h)$ n'est pas apparu, même en opérant avec la radiation Cr K_α ; nous avons dû employer uniquement la méthode de Guinier pour déterminer un rayon de giration.

680°C -

Le verre traité à 680°C doit contenir des hétérogénéités de taille trop grande pour être mises en évidence, car la loi de Guinier ne s'applique pas. Pour les autres recuits, les courbes $h^3I = f(h)$ ont toujours la même allure (Fig. 22).

Durée du traitement à 680°C en heures		1	2		10	50	100
Fente de collimation en μ		121	121	20	20	20	20
Rayon de giration en A	Cu K_α	325	341	357	659	1043	?
	Cr K_α	-	-	-	785	1084	-

690°C -

Dès cette température de recuit, les courbes $h^3I = f(h)$ ont un aspect différent de celles que nous venons de rencontrer car il apparaît, en plus des pics situés aux très petits angles, un maximum étalé (ou un épaulement de courbe) aux grands angles (Fig. 23).

Durée du traitement à 690°C en heures		2		10	50
Fente de collimation en μ		121	20	20	20
Rayon de giration en A	Cu K_α	400	405	650	-
	Cr K_α	-	-	624	1009

Les figures 24 et 25 montrent comment il est possible de situer avec plus de précision la position d'un pic en changeant de longueur d'onde (on passe de Cu K_α à Cr K_α).

700°C -

Le maximum étalé des courbes $h^3I = f(h)$ que nous avons rencontré précédemment apparaît à nouveau, mais plus nettement. Le premier pic existe toujours, mais devient de moins en moins visible (Fig. 26).

Durée du traitement à 700°C en heures	1	2		10	50	
Fente de collimation en μ	121	121	20	20	121	20
Rayon de giration en A Cu K_α	325	359 et 70	394	725	226	1151
Cr K_α	-	-	-	696	-	1189

710°C -

On observe le même phénomène qu'à 700°C. Pour le traitement de 50 heures, seule la méthode classique de Guinier permet de déterminer un rayon de giration (Fig. 27).

Durée du traitement à 710°C en heures	2		10	50	
Fente de collimation en μ	121	20	20	121	20
Rayon de giration en A Cu K_α	347 et 85	405	754	236	?
Cr K_α	-	-	803	-	1189

725°C -

Dans cette série, le pic situé aux grands angles devient extrêmement marqué (Fig. 28).

Durée du traitement à 725°C en heures	1	2		5	10	20	50
Fente de collimation en μ	121	121	20	20	20	20	20
Rayon de giration en A Cu K_α	347 et 59	120	416	122	-	110	310
Cr K_α	-	-	-	859	1046	-	1093

750°C et brut de coulée -

Les courbes de diffusion obtenues sont différentes des précédentes puisqu'elles présentent un épaulement près du faisceau direct (Fig. 29). Néanmoins, la loi de Guinier semble s'appliquer sur une portion des courbes.

Durée du traitement à 750°C en heures	1	2	brut de coulée
Fente de collimation en μ	121	121	121
Rayon de giration en A Cu K_α	102	82	116
Cr K_α	-	-	-

La diffusion des rayons X aux petits angles nous a donc permis de déterminer des rayons de giration, mais en l'absence de tout autre renseignement sur la géométrie des particules, on ne peut leur attribuer de taille.

3.2 - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE -

Afin de déterminer la forme et la taille des particules présentes dans le verre, nous avons étudié nos échantillons par

microscopie électronique.

Le nombre d'observations étant assez important, nous avons choisi une méthode rapide de préparation des échantillons : nous avons observé des éclats de verre par transmission. Comme le contraste n'était pas suffisant pour mettre en évidence les hétérogénéités du verre, nous avons dû faire une attaque chimique sélective d'une des phases; lors de nos essais, nous avons mis au point deux traitements d'efficacités très différentes.

1ère Méthode -

Le verre traité thermiquement est broyé très finement (grains inférieurs à 1 µ) dans un petit mortier de corindon. Quelques dizaines de mg de cette poudre sont attaqués par 1 ml d'acide chlorhydrique N/10 durant une minute. Pour ralentir la réaction, on ajoute 10 ml d'eau distillée; à l'aide d'un fil de platine, on dépose une goutte de cette suspension sur une grille de microscope; afin d'accélérer l'évaporation, la préparation est placée dans un dessicateur.

Ainsi préparés, les échantillons conservent leur " squelette " (voir micrographies planches 1 et 2). Quel que soit le traitement thermique, il apparaît de petits sphéroïdes ayant mieux résisté à l'attaque chimique que la matrice vitreuse. La taille des hétérogénéités augmente toujours avec la durée et la température du traitement thermique. Pour tous les recuits effectués à des températures inférieures ou égales à 680°C, on n'observe qu'une seule population des particules réparties uniformément au sein du verre; on peut cependant noter la présence d'une granulation très fine (bien inférieure à 100 Å) dans la matrice vitreuse; les sphérules semblent avoir une texture plus uniforme.

L'ordre de grandeur des diamètres * de particules est le suivant :

* Ces chiffres n'ont de sens que lorsqu'ils sont considérés comme affectés d'une marge d'erreur de 15% environ car nous n'avons pas effectué de "comptage" portant sur plusieurs centaines de particules; ce n'est donc là qu'une estimation très grossière.

Recuit	Φ Å
2 h 625°C	700
50 h 625°C	1.500
100 h 625°C	1.800
1 h 650°C	750
2 h 650°C	850
10 h 650°C	1.300
10 h 680°C	2.000

Aux températures de 690 - 700 et 710°C, il apparaît pour les temps de recuit peu élevés (1 ou 2 heures) une sorte de moutonnement dans la matrice vitreuse; les hétérogénéités de plus grosse taille, que nous avions rencontrées auparavant, sont toujours présentes. Lorsqu'on parvient à 725°C ou lorsque le temps de recuit augmente, la phase à l'aspect moutonné s'agglomère pour former de petites particules sphériques. Le tableau suivant donne l'ordre de grandeur * des diamètres des sphéroïdes :

Recuit	Φ Å 1ère population	Φ Å 2ème population
2 h 690°C	1.200	?
2 h 700°C	1.200	?
2 h 710°C	1.400	?
2 h 725°C	1.600	350
10 h 690°C	2.000	300
10 h 725°C	2.800	400

Le verre brut de coulée présente lui aussi des moutonnements, mais on peut néanmoins y déceler des particules assez mal définies.

* Voir remarque page 35.

2ème Méthode -

Au traitement d'une minute à HCl 2N, nous en avons ajouté un à HF dilué afin d'améliorer la sélectivité de l'attaque chimique. Le squelette du verre est ainsi complètement dissous et les particules sont débarassées de leur " gangue " (voir micrographies planches 3, 4 et 5). Nous retrouvons la nouvelle population de particules dès que la température de recuit dépasse 680°C. Le tableau suivant donne l'ordre de grandeur des diamètres des particules, selon les recuits.

Recuit	Φ Å	Recuit	Φ Å 1ère population	Φ Å 2ème population
2 h 625°C	600	2 h 690°C	1.000	?
2 h 650°C	900	2 h 700°C	1.100	?
		2 h 710°C	1.100	200
10 h 650°C	1.200	10 h 690°C	2.000	400
10 h 680°C	1.900	10 h 700°C	2.200	500
		10 h 710°C	2.400	500
50 h 625°C	1.400	50 h 690°C	3.200	600
50 h 680°C	3.000	50 h 700°C	3.400	700

Courbes de répartition de tailles -

Les particules étant bien séparées lorsqu'on utilise la méthode précédente de préparation des échantillons, nous avons pu faire des analyses granulométriques sur les échantillons suivants :

20 h 625°C
50 h 650°C
2 h 725°C
10 h 725°C

Pour chaque échantillon, nous avions tracé l'histogramme des tailles et la courbe cumulative correspondante (Fig. 30 à 33) de laquelle nous avons déterminé les trois grandeurs Φ_{25-75}, Φ_{50-50} et Φ_{75-25} qui sont respectivement :

- la taille en dessous de laquelle se trouvent 25% de la population,
- la taille moyenne,
- la taille en dessous de laquelle se trouvent 75% des particules.

Les trois paramètres Φ_{25-75}, Φ_{50-50} et Φ_{75-25} permettent effectivement de bien caractériser l'histogramme puisque :

- Φ_{50-50} représente la taille moyenne des particules,
- $\Phi_{75-25} - \Phi_{25-75} = \sigma^*$ représente le domaine le plus restreint dans lequel on trouve 50% des particules.
- $\frac{\Phi_{75-25} - \Phi_{50-50}}{\Phi_{50-50} - \Phi_{25-75}} = C_{As}$ caractérise l'asymétrie de l'histogramme.

En effet :

- si $C_{As} = 1$, l'histogramme a une allure symétrique et Φ_{50-50} est très voisin de la taille rencontrée le plus fréquemment Φ_{max}
- si $C_{As} < 1$, les petites particules sont présentes dans un domaine plus étendu que les grosses
- si $C_{As} > 1$, les petites particules ont des tailles peu dispersées.

TABLEAU DES RESULTATS

Recuit		ϕ_{25-75}	ϕ_{50-50}	$\phi_{max.}$	ϕ_{75-25}	C_{As}	$\phi^{*}_{75-25} - \phi^{*}_{25-75}$
20 h 625°C		775 Å	855 Å	870 Å	940 Å	1,06	165 Å
50 h 650°C		1450 Å	1665 Å	1690 Å	1865 Å	0,93	415 Å
2 h 725°C	2ème population	?	?	?	?	?	?
	1ère population	870 Å	1045 Å	1160 Å	1180 Å	0,77	310 Å
10 h 725°C	2ème population	380 Å	600 Å	730 Å	810 Å	0,96	430 Å
	1ère population	2300 Å	2600 Å	2760 Å	2880 Å	0,93	580 Å

CHAPITRE IV : INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

4.1 - DETERMINATION DES TAILLES DES PARTICULES -

Les micrographies électroniques nous ont montré que les hétérogénéités du verre sont des sphéroïdes. Si nous supposons qu'il s'agit de sphères véritables, nous pouvons relier le diamètre Φ des particules au rayon de giration R^* par la relation classique :

$$\Phi = 2 \sqrt{\frac{5}{3}} R^*$$

De cette manière, nous pouvons associer à chaque pic principal des courbes $h^3 I = f(h)$ un diamètre Φ de particules. Afin de déterminer si les maxima secondaires sont dus à des hétérogénéités de taille plus petite que les précédentes ou s'ils apparaissent seulement par suite des particularités de leur forme, nous avons calculé I(h) dans le cas de sphères. D'après les travaux de P. Schmidt [18], la fonction de diffusion d'une bille pleine, de rayon R, est donnée par la somme des termes de la série

$$u_n = \frac{(hR)^{2n} . 30 . (-1)^n}{(n!)^2 (2n+2)\ (2n+3)\ (2n+5)}$$

lorsqu'on utilise une fente de collimation très mince et infiniment longue et qu'on norme les courbes en posant I(0) = 1. Nous avons calculé cette fonction I(h) sur ordinateur IBM 360.40, en faisant clairement apparaître notre variable expérimentale, c'est-à-dire en transformant h (exprimé en $\mathring{A}^{-1}$ dans la formule de Schmidt) en 1_{mm}.

1_{mm} étant la hauteur à laquelle est placé le compteur, à

la distance D_{mm} de l'échantillon,

h et 1_{mm} sont liés par la relation $h = \frac{2\pi}{\lambda}\varepsilon = \frac{2\pi 1_{mm}}{\lambda D_{mm}}$

Nous avons pris $\lambda = 1{,}54$ Å et $D_{mm} = 200$ mm

La fonction $I(1_{mm})$ a été tabulée dans l'intervalle 0-1,8 mm pour les valeurs de R suivantes :

100 Å - 150 Å - 200 Å - 250 Å - 300 Å - 350 Å - 400 Å - 450 Å - 500 Å - 550 Å - 600 Å - 650 Å - 700 Å - 750 Å - 800 Å - 900 Å - 1000 Å - 1250 Å - 1500 Å - 2000 Å - 3000 Å - 4000 Å et 5000 Å -

La fonction $1^3 I(1) = f(1)$ est représentée à la Fig. 34.

Pour R = 100 Å par exemple, le premier pic de $f_{100}(1)$ se trouve à $1_1 = 1{,}18$ mm.

Si nous avions utilisé la loi approchée de Guinier, nous aurions situé ce maximum à $1_G = 1{,}34$ mm; les résultats obtenus en utilisant cette loi auraient été systématiquement erronés : l'approximation conduit à des tailles de particules trop élevées.

Les pics suivants de $f_{100}(1)$ sont situés aux abcisses suivantes :

$1_2 = 2{,}84$ mm
$1_3 = 4{,}39$ mm
$1_4 = 5{,}94$ mm
$1_5 = 7{,}50$ mm

L'abcisse 1_n exprimée en mm du $n^{ième}$ maximum est donnée par la formule approximative :

$$1_n = 1{,}18 + (n - 1)\, 1{,}6$$

Si nous avions considéré des sphères de n x 100 Å de rayon, nous aurions trouvé des maxima analogues aux précédents, mais situés à des abcisses n fois moindres car la formule de Schmidt montre que la véritable variable n'est pas h mais le

le produit h.R (**)

La connaissance de l'ordre n du maximum et de son abcisse l_n (en mm) permet donc de déterminer le diamètre Φ_A° de particules sphériques par la relation :

$$\Phi_A^\circ = 2. \frac{100 \left[1,18 + (n-1)\ 1,6\right]}{l_n}$$

si on pose $l_3 - l_2 \sim l_4 - l_3 \sim l_5 - l_4 \sim 1,6$ mm et si on exprime l_n en mm.

Exemples -

. Le verre traité 1 heure à 625°C présente trois maxima :

$$\text{à} \begin{cases} l_1 = 0,44 \text{ mm} \\ l_2 = 1,03 \text{ mm} \\ l_3 = 1,68 \text{ mm} \end{cases}$$

La loi de Guinier a donné $R^* = 236$ Å d'où $\Phi = 610$ Å.

En utilisant notre formule, nous obtenons :

- avec l_1 : $\Phi_1 = \frac{200}{0,44}. (1,18) = 545$ Å
- avec l_2 : $\Phi_2 = \frac{200}{1,03}. (1,18 + 1,6) = 544$ Å
- avec l_3 : $\Phi_3 = \frac{200}{1,68}. (1,18 + 2 \times 1,6) = 524$ Å

. Le verre traité 1 heure à 650°C présente deux maxima

à $l = 0,355$ mm $= l_1$ et $l = 0,825$ mm $= l_2$.

La loi de Guinier donne $\Phi = 756$ Å, tandis que notre formule conduit

$$\text{à} \begin{cases} \Phi = 676 \text{ Å d'après } l_1 \\ \Phi = 678 \text{ Å d'après } l_2 \end{cases}$$
soit $\Phi \sim 680$ Å

(**) Lorsqu'on considère les fonctions de diffusion réelles qui ne sont pas normées arbitrairement par I(0) = 1, les intensités sont proportionnelles à R^6 puisqu'intervient toujours le facteur n^2 dans les formules de la diffusion.

Par la suite, nous utiliserons ce mode de détermination des tailles des particules. L'intérêt de cette méthode est le suivant : bien qu'étant en dehors du domaine de validité de la loi de Guinier, nous pouvons calculer des tailles de particules sphériques avec une bonne précision car il est possible de faire la moyenne des valeurs correspondant à chaque maximum de la courbe $1^3 I(1) = f(1)$; de plus, la relation liant Φ à 1_n est très simple.

Tableau général des résultats

Durée en heures / T^{re} °C	1	2	5	10	20	50	100
625	540	580	615	750	936	1200	1515
650	680	680	-	1060	-	1800	-
670	710	850	-	1400	2050	-	3300
680	830	800	-	1760	-	2800	3260
690	-	960	-	1640 et 300	-	3040 et 530	-
700	750	890 160	-	1830	-	3320 530	-
725	800 et 130	920 280	280	2350 (480?)	250	2500 800	
750	230	188	-	-	-	-	-

4.2 - COMPARAISON DES RESULTATS DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ET DE DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X -

Confrontons tout d'abord des diamètres moyens que nous venons de calculer avec ceux obtenus par les comptages.

Recuit	Comptage	Diffusion des rayons X	Différence
20 h 625°C	Φ_{50-50}= 855 Å	Φ = 936 Å	9%
50 h 650°C	Φ_{50-50}=1665 Å	Φ =1800 Å	8%
2 h 725°C	Φ_{50-50}=1045 Å	Φ = 920 Å	12%
10 h 725°C	Φ_{50-50}=2600 Å et 600 Å	Φ =2350 Å et (480 ?)	9,6 (et 20)%

L'accord est donc bon lorsqu'on est en présence de la première population de particules, l'écart entre les résultats de chacune des méthodes n'étant que de 10%. Pour la deuxième population, les résultats divergent davantage (20% d'écart) : les micrographies électroniques nous montrent que les petites hétérogénéités sont assez proches les unes des autres; il peut donc se produire des interférences entre les ondes diffusées émises par chaque particule; dans ces conditions, les lois de la diffusion établies jusqu'alors ne sont effectivement plus valables et il est impossible de calculer des tailles avec précision, d'où la divergence entre nos résultats.

Lorsqu'on est en présence de très petites particules, de diamètre inférieur à 100 Å par exemple, la diffusion centrale des rayons X devient plus avantageuse que la microscopie électronique pour en déterminer les tailles, car bien que les intensités diffusées soient faibles, elles s'étendent sur un large domaine angulaire; la loi approchée de Guinier est alors valable sans ambiguïté; un déplacement important de la position des maxima des courbes $h^3I = f(h)$ ne traduira qu'une variation minime des tailles de particules.

Nous avons déterminé les histogrammes de tailles dans le cas des verres traités 2 heures à 625°C et 1 heure à 670°C en combinant linéairement diverses fonctions $h^3I_R(h)$, puis en comparant le résultat à la courbe $h^3I(h)$ expérimentale (Fig. 35 et 36).

Les courbes de distribution de tailles obtenues sont assez grossières car la fonction $I_R(h)$ était calculée avec des valeurs du paramètre R assez éloignées les unes des autres (50 Å). En introdui-

sant un bruit de fond constant, nous avons pu simuler la courbe expérimentale d'une manière satisfaisante, mais cet artifice fait apparaître une population de taille très petite qu'il faudrait pouvoir identifier effectivement en explorant un domaine angulaire plus étendu.

4.3 - MECANISME DE LA DEMIXION -

Les résultats obtenus montrent que le phénomène d'opalisation a été étudié dans un de ses stades avancés puisque, dans les conditions de recuit les moins sévères, 1 heure à 625°C, des particules de 540 Å apparaissent déjà. Pour déterminer le mécanisme de formation de cette première phase, il faudrait donc tremper énergiquement le verre à sa sortie du four de fusion et lui faire subir ensuite des traitements thermiques à des températures inférieures à 600°C.

En ce qui concerne la seconde population de particules apparaissant dès 690°C, les données de la diffusion centrale des rayons X devraient permettre de préciser le mécanisme de cette démixion. En effet :

- S'il s'agit d'un phénomène de nucléation homogène, des germes sont créés spontanément au sein de la matrice vitreuse; si nous les supposons assez éloignés les uns des autres, nous pouvons appliquer la loi de Guinier à chacune des particules du système et la figure de diffusion sera constituée par une tache centrale d'autant plus étalée que les germes seront plus petits.
- Si la démixion est due à une décomposition spinodale, la loi de Guinier n'est pas valable car il n'existe plus que des fluctuations continues de la composition au sein du verre. Etablissons le parallèle suivant entre les résultats de Cahn et ceux de la diffusion centrale des rayons X [19].

Diffusion centrale des rayons X	Résultats de Cahn
$\|h\| = \frac{2\Pi . 2\Theta}{\lambda}$ (2)	$\|\beta\| = \frac{2\Pi}{l}$
$A(\vec{h},t) \xrightleftharpoons[\text{de Fourier}]{\text{transformation}} \rho(\vec{r},t)$ (1)	$A(\vec{\beta},t) \xrightleftharpoons[\text{de Fourier}]{\text{transformation}} \Delta c(\vec{r},t)$ (6)

Comme $\rho(\vec{r},t)$ et $\Delta c(\vec{r},t)$ sont liés linéairement, leurs transformées de Fourier $A(\vec{h},t)$ et $A(\vec{\beta},t)$ le seront aussi.

h et β, représentant les espaces réciproques d'un même espace réel défini par $\vec{r}$, peuvent être identifiés l'un à l'autre.

Puisque h = β, nous aurons :

$$l = \frac{\lambda}{2\theta}$$

Comme l'intensité du rayonnement X diffusé est le produit de $A(\vec{h},t)$ par la quantité conjuguée $A^*(\vec{h},t)$, nous aurons :

$$I(\beta,t) = K_o . A(\beta,t) . A^*(\beta,t).$$

D'après les résultats de Cahn :

$$A(\beta,t) = e^{R(\beta).t} \text{ et}$$

$$R(\beta) = -M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \beta^2 - 2K M \beta^4 \quad (19)$$

L'intensité I (β,t) peut donc s'exprimer par :

$$I(\beta,t) = I(\beta,0) . e^{2R(\beta.t)} = I(\beta,0) \cdot \exp\left[\left(-M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\beta^2 - 2 K M \beta^4\right).2t\right]$$

Nous avons vu, lors de la théorie de la décomposition spinodale, que la fonction $f(\beta) = -M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\beta^2 - 2 K M \beta^4$ est positive si

$\beta < \beta_c = -\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} . \frac{1}{2K}$ et négative si $\beta > \beta c$; elle présente un maximum pour $\beta = \beta_c . \frac{1}{\sqrt{2}} = \beta_m$.

La fonction I (β,t) présente donc un maximum pour $\beta = \beta_m$;

nous avons représenté les deux fonctions R (β) et exp $\left[R(\beta)\right]^{*}$ à la Fig. 37.

- A un angle de diffusion quelconque, le logarithme de l'intensité diffusée doit varier linéairement avec la durée du traitement thermique puisque :

$$I(\beta) = I(\beta,0).e^{2\,R(\beta).t}$$

- A un angle tel que $\beta < \beta_c$, l'intensité augmente avec la durée du recuit puisque R(β) est positif.

- Dans le domaine angulaire où $\beta > \beta_c$, l'intensité diffusée diminue avec les temps de recuits d'autant plus rapidement que β est plus élevé.

- Enfin pour $\beta = \beta_c$, l'intensité diffusée est indépendante de la durée du traitement thermique.

Ces résultats montrent que la diffusion centrale des rayons X est en principe une méthode particulièrement adaptée à l'étude du mécanisme des démixions, puisqu'on se trouve dans l'"espace réciproque "; c'est précisément dans cet espace que les lois de la décomposition spinodale sont exprimées.

*Remarque -

Pour adapter ces résultats à nos résultats expérimentaux, il nous faudrait faire des corrections de collimation, c'est-à-dire transformer l'intensité diffusée par une source de longueur infinie en intensité diffusée par une source ponctuelle.

Nous avions noté la présence d'épaulements dans les courbes I = f(h) pour les trois verres suivants :

- brut de coulée,
- 1 heure 750°C
- 2 heures 750°C.

Pour un nombre aussi réduit d'échantillons, il est impossible de conclure sur la cause de ce phénomène: cependant, trois hypothèses peuvent être retenues :

- en présence de particules de petites dimensions proches les unes des autres et par suite d'interférences interparticulaires, il se produit un léger maximum de la courbe I(h),

- les hétérogénéités sont formées d'un noyau de densité électronique différente de la couche qui les entoure; d'après les travaux de Walker et Guinier [20], un tel modèle peut expliquer l'existence d'un maximum dans la courbe de diffusion. Ce schéma pourrait convenir aux verres traités à 750°C puisqu'il y a homogénéisation du milieu,

- il se produit une démixion au sein de la matrice vitreuse et la séparation de phases procède d'un mécanisme spinodal. Cette explication serait plausible pour le verre " brut de coulée " qui aurait pu passer rapidement par une zone spinodale pendant son refroidissement.

Lors de l'étude des autres recuits, les particules de la première population perturbaient considérablement les courbes de diffusion, ce qui empêchait de mettre en évidence le mécanisme de la démixion. On peut toutefois noter que la seconde population n'apparaît qu'à partir d'une température bien définie : 690°C et qu'elle se développe dans toute la masse du verre.

4.4 - COMPOSITION CHIMIQUE DES PHASES -

D'après les premiers résultats obtenus par J. Baron, au laboratoire, tout l'anhydride borique et l'oxyde de sodium du verre passent en solution par un traitement à HCl N/100 durant une heure; les sphéroïdes présents dans la matrice sont donc constitués par de la silice presque pure. Nos méthode de préparation des échantillons par la microscopie électronique nous laissent d'ailleurs prévoir ce résultat puisque la résistance des sphérules à HCl 2N est nettement

supérieure à celle de la matrice vitreuse. Ces conclusions sont conformes aux schémas de Vogel concernant la lecture de verres de ce type.

4.5 - EVOLUTION ISOTHERME DES VERRES -

La Fig. 38 montre que la taille des particules augmente proportionnellement à la racine cubique du temps, soit :

$$\Phi = A(T). \sqrt[3]{t}$$

Cette relation indique qu'il s'agit d'un phénomène de diffusion : l'apport de matière est proportionnel au temps. Le coefficient A(T) est une fonction croissante de la température. La précision de nos résultats ne nous permet pas de déterminer la loi d'évolution de la taille de la seconde population de particules apparaissant à partir de 690°C.

4.6 - EVOLUTION ISOCHRONE DES VERRES -

La Fig. 39 montre que la taille des particules augmente presque linéairement avec la température dans l'intervalle 625°C - 725°C. Au-delà, les résultats de diffusion centrale des rayons X indiquent une brusque diminution des tailles des hétérogénéités. Dans le domaine 625 - 725°C, l'évolution de la taille des particules " primaires " peut être décrite par une relation du type suivant :

$$\Phi(T,t) = (AT + B)\sqrt[3]{t}$$

Nous avons déterminé les coefficients A et B en résolvant 12 systèmes d'équations à deux inconnues du type

$$\frac{\Phi\ (T_1,\ t_1)}{\sqrt[3]{t_1}} = AT_1 + B$$

$$\frac{\Phi\ (T_2,t_2)}{\sqrt[3]{t_2}} = AT_2 + B$$

et en calculant la moyenne.

Nous avons trouvé :

$$\begin{cases} A = 6,75 \\ B = -3846 \end{cases}$$

lorsqu'on exprime T en °C, Φ en Å et t en heures.

La relation expérimentale liant Φ, T et t est :

$$\Phi = (6,75\ T - 3846)^3\ t$$

Nous avons utilisé cette formule pour calculer systématiquement les diamètres moyens des particules apparaissant lors de divers traitements thermiques, et nous avons exprimé en % l'écart ε entre ces valeurs et les résultats expérimentaux (voir tableau page suivante).

Pour les traitements thermiques d'une durée supérieure à 1 heure, on obtient les tailles trouvées expérimentalement à 14% près; la formule expérimentale permet donc de donner l'ordre de grandeur des tailles de particules appartenant à la première population lorsqu'on se fixe T et t arbitrairement.

Durée du recuit	1 h		2 h		5 h		10 h		20 h		50 h		100 h	
Température	ϕ Å	ε %	ϕ Å	ε %	ϕ Å	ε %	ϕ Å	ε %	ϕ Å	ε %	ϕ Å	ε %	ϕ Å	ε %
625	373	-31	470	19	637	3,6	803	7	1012	8,1	1373	14,4	1730	14,2
650	542	-20	682	0,3	926		1166	10	1470		1995	10,8	2514	
670	677	- 4,6	852	0,2	1157		1457	4	1836	10,4	2492		3140	-4,8
680	744	-10,4	937	17	1272		1603	-8,9	2019		2741	-2,1	3454	6
690	811		1022	6,4	1388		1748	6,6	2202		2990	-1,6	3767	
700	879	17,2	1108	24,5	1503		1893	3,4	2386		3238	-2,5	4080	
710	946		1193		1619		2039	1,9	2569		3487	-0,4	4394	
725	1048	31	1320		1792		2257	-4	2844		3860		4864	

RESUME - CONCLUSIONS

Certains borosilicates de sodium vitreux peuvent devenir opalescents au cours de traitements thermiques. Lors de l'opalisation, une nouvelle phase vitreuse, très enrichie en silice, apparaît par suite d'un phénomène de démixion.

Le verre que nous avons étudié, de composition molaire 60% SiO_2, 30% B_2O_3, 10% Na_2O, fait partie de ce type de borosilicates de sodium; nous avons suivi l'évolution de sa microtexture au cours des traitements thermiques par diffusion centrale des rayons X et par microscopie électronique. Les recuits avaient été effectués entre 625°C et 750°C durant des temps variant de une à cent heures; les échantillons présentaient ainsi tous les degrés d'opalisation allant de la transparence des verres d'optique à l'opacité de la porcelaine.

D'après les résultats de diffusion des rayons X aux petits angles et ceux de microscopie électronique, il existe deux populations de particules sphéroïdales riches en silice :

- la première se développe dès 625°C
- la seconde n'apparaît qu'aux températures supérieures à 680°C.

A 750°C, ces hétérogénéités ont disparu et le verre est redevenu transparent. Les diamètres moyens des sphérules ont été déduits des données de la diffusion des rayons X, d'une part en appliquant la loi de Guinier et d'autre part en interprétant la position des maxima apparus sur les courbes h^3I en fonction des angles de diffusion lors de la recherche de la limite de Porod; les

tailles ainsi déterminées sont comprises entre 500 et 3000 Å pour la première population, 100 et 800 Å pour la seconde.

Les micrographies électroniques ont été réalisées en observant des éclats de verre par transmission après attaque chimique; en effet, un court traitement à l'acide chlorhydrique 2N dissout préférentiellement la matrice vitreuse et permet de distinguer les hétérogénéités. Une variante de ce traitement, encore plus sélective, nous a permis d'isoler les sphérules et d'en faire des analyses granulométriques. Les dimensions de particules déterminées par microscopie électronique et par diffusion centrale des rayons X ne diffèrent que de 10% en moyenne.

L'étude des traitements thermiques isothermes montre que la taille des hétérogénéités augmente proportionnellement à la racine cubique du temps et ce d'autant plus rapidement que la température est plus élevée (mais inférieure à 750°C). Dans le domaine 625 - 725°C, à temps de recuit constant, les diamètres moyens des sphérules évoluent pratiquement proportionnellement à la température. La formule empirique suivante :

$$\phi^{\circ}_{A} = (6{,}75\ T°C - 3846)\sqrt[3]{t_{heures}}$$

permet de déterminer approximativement la taille moyenne de la première population de particules dans l'intervalle 625 - 725°C suivant les conditions de recuit.

La technique de la diffusion centrale des rayons X s'est donc avérée très intéressante pour l'étude de ce borosilicate de sodium opalescent, bien que la diffusion ait été peu intense; toutefois les renseignements de microscopie électronique sur la taille et la forme des particules sont indispensables pour confirmer les résultats et pour permettre d'approfondir l'interprétation des courbes de diffusion.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W.H. Zachariasen — J. Am. Chem. Soc. 54 1932 3841-51

(2) N. Valenkov, E.A. Poraï-Koshits — Nature 137 1936 (2) 273-74

(3) J.T. Randall, H.P. Rooksby B.S. Cooper — J. Soc. Glass. Techn. 14 1930 219-229

(4) E.A. Poraï-Koshits — The structure of glass Vol.1 1958 25-35 - Consultant Bureau N.Y.

(5) V. Garino Canina — C.R.Acad. Sci. 252 1961 1807-1809
" " " — " " " " " 3293-3295
" " " — " " " " " 3767-3771
" " " — " " " " " 3967-3969

(6) Eckstein — Bull. Soc. Fr. Céram. 1962 54 93-83

(7) W. Vogel, H.B. Yhan — Z. Chem. 3 154 18.1963

W. Vogel — Struktur und Kristallisation der Gläser 80-114 VEB. deutcher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1965

(8) J.W. Cahn — Acta Met. 9. sept. 1961, 795-801

" " — Acta Met. 10 oct. 1962, 907-913

" " — J. Chem. Phys. 42. 1 1965. 93-99

J.W. Cahn, R.J. Charles — Phys. Chem. Glasses 6 5 oct. 1965 181 - 191

(9) E.L. Huston, J.W. Cahn, J.E. Hilliard — Acta Met. 14 sept. 1966. 1053-1062

J.W. Cahn — Acta Met. 14 1966 1685 - 1692

J.W. Cahn — Trans. Met. Soc. AIME 242 Febr. 1968 166 - 180

(10) E. Plumat — Silicates Industriels 1967 1 5-13

(11) I. Prigogine — Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles. Monographie Dunod, Paris

(12) O.S. Molchanova — The structure of Glass Vol.1 1958 p. 109 - 111 - Consultant Bureau N.Y.

(13) E.A. Poraï-Koshits — The structure of Glass Vol. 1 1958 p. 112-124 - Consultant Bureau-N.Y.

(13)	S.P. Zhdanov	The structure of Glass Vol. 1 1958 p. 125-134
	D.P. Dobychin	The structure of Glass Vol. 1 1958 p. 135-138
	N.S. Andreev, E.A. Poraĭ-Koshits	J. Soc. Glass Techn. 1959 43 235-261
	N.S. Andreev, T.I. Eshova	Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 3 (10) 1967 1898-1902
(14)	W. Skatulla, W. Vogel, H. Wessel	Silikat Techn. 1958. 9 323
	W. Skatulla, W. Vogel, H. Wessel	Silikat Techn. 1958. 9 51-62
	K.L. Kühne, W. Skatulla	Silikat Techn. 1959. 10 105-119
	F. Oberlies	Naturwissenschaften 43 1956 - 224
(15)	D.I. Levin	Structure of Glass Vol. 1 1958 p. 152-155 Consultant Bureau N.Y.
(16)	A. Guinier, G. Fournet	Small angles scattering of X rays 1955 N.Y. Wiley
(17)	G. Porod	Kolloïd Zeitschrift 125 1. 1952
(18)	P.W. Schmidt	Acta Cryst. 1955 8 772-777
(19)	G.F. Neilson	VIII International Congress on Glass. London July 1. 1968
(20)	C.B. Walker, A. Guinier	C.R. Acad. Sci. 234 - 2379-2381, 1952.

ANNEXE

A) MODE DE DEPOUILLEMENT DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chaque courbe de diffusion est déterminée par 80 couples de valeurs $\tilde{I}$ et 1 environ. Pour exploiter ces données, il faut tenir compte du " bruit de fond " de l'appareillage et calculer les quantités suivantes :

$$I,\ hI,\ h^3I,\ h,\ h^2 \text{ et } h^3.$$

En effet :

. hI sert à calculer la porosité puisque nous avons vu que

$$\int_0^\infty hI.dh = kV$$

. h^3I sert à déterminer la limite de Porod :

$$h^3I = C^{te}_{-}\ S_{sp}.$$

Dans le cas où il y a un bruit de fond constant dans la diffusion

$$I = \frac{C^{ste}\ S_{sp}}{h^3} + BF$$

d'où $h^3I = C^{ste}.\ S_{sp} + BF.\ h^3$

En traçant $h^3I = f(h^3)$, on peut donc obtenir la surface spécifique (ordonnée à l'origine) d'où l'intérêt de calculer h^3

. h^2 est utilisé pour tracer les courbes de Guinier

$$\log I = f(h^2).$$

Afin de calculer rapidement toutes ces valeurs, nous avons utilisé une calculatrice électronique de bureau Programma 101.

Le programme était conçu de telle sorte qu'il suffisait d'introduire I et le bruit de fond correspondant pour lire

$$h,\ h^2,\ h^3,\ I,\ hI \text{ et } h^3I.$$

En effet, dans une première séquence, on initialisait les

valeurs de 1 et on indiquait le nombre de mesures qui étaient effectuées suivant les divers pas d'avancement du compteur (5 μ près du faisceau direct, puis 10 μ et 20 μ); avec ces renseignements, la calculatrice peut en effet déterminer automatiquement les valeurs de h successives.

De cette manière, en une demi-heure, on est en possession de toutes les valeurs permettant d'interpréter une courbe de diffusion selon la méthode que nous avons utilisée.

B) DETERMINATION DES HISTOGRAMMES

Pour déterminer par le calcul les courbes de répartition de tailles de particules, nous devions simuler les courbes expérimentales $h^3 I = f(h)$.

A l'aide de la calculatrice, nous indiquions d'abord le nombre de particules appartenant à chaque classe de tailles et ensuite nous introduisions les valeurs des intensités théoriques calculées sur ordinateur pour chaque valeur de h choisie. La courbe de répartition de tailles pouvait être déterminée par 7 diamètres au maximum.

En calculant les intensités théoriques en quinze points, nous pouvions tester la qualité de la courbe de répartition de tailles choisie en 40 minutes.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1 à 2
CHAPITRE I : LES INHOMOGENEITES DANS LES VERRES -	
Généralités	3 à 4
$1._1$ - La germination	4 à 6
$1._2$ - La décomposition spinodale	6 à 11
$1._3$ - Les borosilicates de sodium	12 à 14
CHAPITRE II : LA DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X -	
$2._1$ - Théorie	15 à 18
$2._{12}$ - La loi de Guinier	18 à 21
$2._{13}$ - La fonction caractéristique $\gamma(r)$ loi de Porod	21 à 24
$2._{14}$ - Expression des lois dans le cas d'un faisceau très étroit	24 à 25
$2._2$ - Appareillage	25 à 26
CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX -	
$3._1$ - Diffusion centrale des rayons X	28 à 34
$3._2$ - Microscopie électronique	34 à 38
CHAPITRE IV : INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS -	
$4._1$ - Détermination des tailles des particules	40 à 43
$4._2$ - Comparaison des résultats de microscopie électronique et de diffusion centrale des rayons X	43 à 45
$4._3$ - Mécanisme de la démixion	45 à 48
$4._4$ - Composition chimique des phases	48
$4._5$ - Evolution isotherme des verres	49
$4._6$ - Evolution isochrone des verres	49 à 51
RESUME - CONCLUSIONS.	52 à 53
BIBLIOGRAPHIE	54 à 55

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

Strasbourg, le 23 Mai 1969
Le Président du Jury,

signé : H. SAUCIER

VU et Permis d'imprimer

Strasbourg, le 17 JUIN 1969

LE DOYEN,

signé :

J.H. VIVIEN